

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-063603

(43)Date of publication of application : 07.03.1997

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

C04B 35/48

H01M 8/10

(21)Application number : 07-239009

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

(22)Date of filing : 25.08.1995

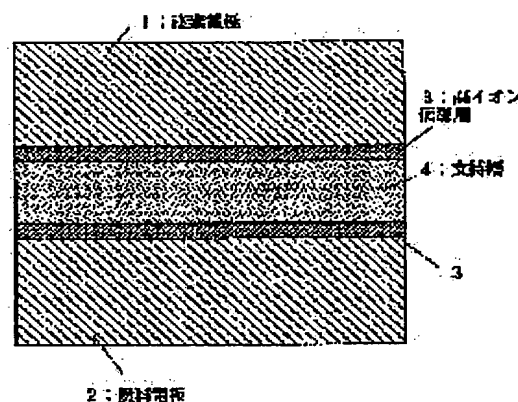
(72)Inventor : CHIBA REIICHI
YOSHIMURA BUNICHI

(54) MULTILAYER SOLID ELECTROLYTE FOR SOLID FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lower the power generation loss in a solid electrolyte without deteriorating mechanical strength and causing the increase of the material cost by using a material of a composition with high mechanical strength and an advantage from a viewpoint of the cost for the main component of an electrolyte and forming a thin layer having high ion conduction only on the surface in contact with an electrode.

SOLUTION: As for a zirconia solid electrolyte to which rare earth metals are added; the solid electrolyte is composed of ion conductive layers 3 with high ion conductivity and a supporting layer 4 with low ion conductivity. The thickness of the ion conductive layers 3 with high ion conductivity is $0.03\text{--}50\mu\text{m}$ and an ion conductive layer 3 with high ion conductivity is formed in either a fuel electrode side or an air electrode side of an electrolyte or both surface sides.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3259756

[Date of registration]

14.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-63603

(43) 公開日 平成9年(1997)3月7日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|---------------|--------|
| H 0 1 M 8/02 | | | H 0 1 M 8/02 | K |
| C 0 4 B 35/48 | | | 8/10 | |
| H 0 1 M 8/10 | | | C 0 4 B 35/48 | B |

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-239009

(22) 出願日 平成7年(1995)8月25日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72) 発明者 千葉 玲一

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 吉村 文一

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 弁理士 雨宮 正季

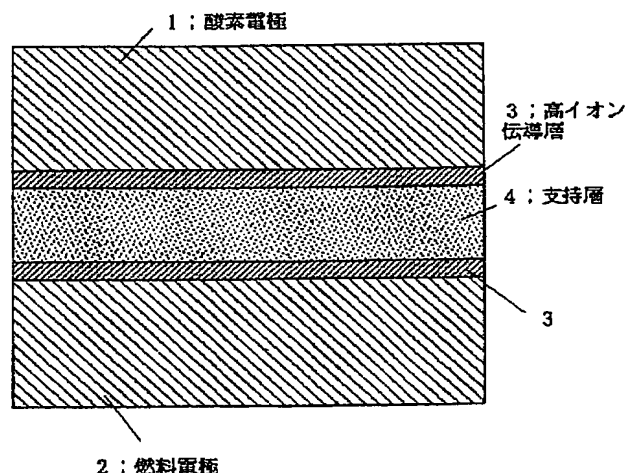
(54) 【発明の名称】 固体燃料電池用多層型固体電解質

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度やコストの面で優れた組成の材料を電解質の主な構成材とし、これが電極と接する表面のみに薄くイオン伝導度の高い層を設けることにより機械的強度の低下や材料コストの上昇をほとんど伴わずに固体電解質内の発電損失の改善を行うことを目的とする。

【解決手段】 希土類を添加したジルコニア系固体電解質において、イオン電導率の高いイオン伝導層とイオン電導率の低い支持層とからなり、高イオン伝導層の層厚が0.03ミクロンから50ミクロンで、高イオン伝導層が電解質の燃料電極側、または空気電極側の何れか一方もしくは、両方の表層に設けられていることを特徴とする。

【効果】 高エネルギー密度で、かつ充放電容量が大きく、しかも安全性が確保され、サイクル寿命が長いリチウム二次電池を得ることができるという優れた効果を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】希土類を添加したジルコニア系固体電解質において、イオン電導率の高いイオン伝導層とイオン電導率の低い支持層とからなり、高イオン伝導層の層厚が0.03ミクロンから50ミクロンで、高イオン伝導層が電解質の燃料極側、または空気極側の何れか一方もしくは、両方の表層に設けられていることを特徴とする固体燃料電池用多層型固体電解質。

【請求項2】請求項1の高イオン伝導層に $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yAl_2O_3$ ($0.070 < x+y < 0.160$ かつ $0.005 < y < 0.020$) なる組成を有するイオン伝導体を用い、支持層に $(1-x)ZrO_2-xY_2O_3$ ($0.025 < x < 0.040$) を用いることを特徴とする固体燃料電池。

【請求項3】請求項1の高イオン伝導層に $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yD_2O_3$ ($D=Yb$ または Lu で、かつ $0.070 < x+y < 0.220$ かつ $0.015 < y < 0.060$) なる組成を有するイオン伝導体を用い、支持層に $(1-x)ZrO_2-xY_2O_3$ ($0.025 < x < 0.040$) を用いることを特徴とする固体燃料電池用多層型固体電解質。

【請求項4】請求項1の高イオン伝導層に $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3$ ($0.070 < x+y < 0.160$ かつ $0.005 < y < 0.020$) なる組成を有するイオン伝導体を用い、支持層に $(1-x)ZrO_2-xY_2O_3$ ($0.070 < x < 0.110$) を用いることを特徴とする固体燃料電池用多層型固体電解質。

【請求項5】請求項1の高イオン伝導層に $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yD_2O_3$ ($D=Yb$ または Lu で、かつ $0.070 < x+y < 0.220$ かつ $0.015 < y < 0.060$) なる組成を有するイオン伝導体を用い、支持層に $(1-x)ZrO_2-xY_2O_3$ ($0.070 < x < 0.110$) を用いることを特徴とする固体燃料電池用多層型固体電解質。

【請求項6】請求項1の高イオン伝導層に $(1-x)ZrO_2-xY_2O_3$ ($0.070 < x < 0.110$) なる組成を有する伝導体を用い、支持層に $(1-x)ZrO_2-xY_2O_3$ ($0.025 < x < 0.040$) を用いたことを特徴とする固体燃料電池用多層型固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はイオン伝導体及び固体燃料電池用固体電解質に関するものである。

【0002】

【従来技術および問題点】近年、酸素イオン伝導体を用いた固体電解質燃料電池に関心が高まりつつある。特に、エネルギーの有効利用という観点から、固体燃料電池はカルノー効率の制約を受けないため本質的に高いエネルギー変換効率を有し、さらに良好な環境保全が期待されるなどの優れた特徴を持っている。

【0003】固体電解質燃料電池の電解質は、内部をイオンが流れるときに直流抵抗損を低く抑える必要から、高いイオン伝導度が求められる。このほかに、燃料電池の運転と休止に伴う温度変化から生じる熱応力に対し、十分な強度を保つことが必要である。このほかに、製造コストを抑えるために、原材料に安価な材料を使用する必要がある。

【0004】従来最も有望視されてきた酸素イオン伝導体には、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ)、 Sc_2O_3 - Al_2O_3 安定化 ZrO_2 (SAISZ) 等がある。これらは、ジルコニアをベースにし、これに希土類元素等を添加しイオン導伝性を発現させた固体電解質である。これらの材料は酸素イオン輸率が100% (電子伝導性がない) でかつ比較的低温で焼成しても緻密なものが得られるため、最も有望と考えられる。

【0005】この中で最も良く検討されているものが Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ) である。この系において組成が $0.92ZrO_2-0.08Y_2O_3$ 付近の場合、電気伝導度が最も高い組成であることが知られている。一方、機械的強度が最も高い組成は、 $0.97ZrO_2-0.03Y_2O_3$ であるが、伝導度は比較的劣る。また、 Y_2O_3 の代わりに Sc_2O_3 を用いた場合、 $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yAl_2O_3$ ($0.070 < x+y < 0.160$ かつ $0.000 < x < 0.020$)、ジルコニア系の中で最も高いイオン伝導度を示す。しかし、ここで添加物として用いる材料 (Sc_2O_3) は、非常に高価なため、多量に使用すると製造コストを低く抑えることが難しい。このようにジルコニア系固体電解質においても、一つの材料で全ての要求を満足することは難しい。

【0006】

【発明の目的】本発明は機械的強度やコストの面で優れた組成の材料を電解質の主な構成材とし、これが電極と接する表面のみに薄くイオン伝導度の高い層を設けることにより機械的強度の低下や材料コストの上昇をほとんど伴わずに固体電解質内の発電損失の改善を行うことを目的とする。

【0007】

【問題点を解決するための手段】上記問題点を解決するため、本発明による固体燃料電池用多層型固体電解質は希土類を添加したジルコニア系固体電解質において、イオン電導率の高いイオン伝導層とイオン電導率の低い支持層とからなり、高イオン伝導層の層厚が0.03ミクロンから50ミクロンで、高イオン伝導層が電解質の燃料極側、または空気極側の何れか一方もしくは、両方の表層に設けられていることを特徴とする。

【0008】本発明は図1に示すごとく酸素電極1、燃料電極2と接する面において、イオン伝導度の高い $0.92ZrO_2-0.08Y_2O_3$ または $(1-x-y)ZrO_2-xSc_2O_3-yAl_2O_3$ ($0.070 < x+y$

3

<0.160 かつ $0.000 < x < 0.020$)等の高イオン伝導層3を設け、これ以外の部分には、イオン伝導度は比較的低いが、機械的強度やコストの面で優れた他の組成の支持層4を用いる。

【0009】ここで、高イオン伝導層3の厚みは、これが接する電極1、2材の粒径と同程度かそれ以下であるが少なくとも良好な膜質を得るには 0.03 ミクロン以上の膜厚を必要とする。電極材の粒径は作製プロセスにより異なるが、通常平均粒径が、 0.2 から 50 ミクロンの間であるので、高イオン伝導層の厚みも 0.02 ミクロン以上は必要である。粒径により 0.02 ミクロンから 50 ミクロン程度となる。しかし良好な膜質を得るために高イオン伝導層3の膜厚の下限は、 0.03 ミクロンとなる。また、支持層4は、 1 から 200 ミクロン程度となる。支持層、高イオン伝導層ともに、層厚が 20 から 200 ミクロン程度までならテープキャスト法、ドクターブレード法、ディッピング法、EVD法で作製可能である。 10 ミクロン以下では、ディッピング法、EVD法、そして、RFスパッタリング法等で作製可能である。

【0010】

【作用】図2に示すように、燃料電池において不可欠な電気化学反応(空気電極の場合 $O_2 \rightarrow 2O$, $2O + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$)は、反応ガスと電流を供給する電極、そして、イオンを運ぶ電解質が同時に接する三相界面において行われている。図2において、5は電極の微粒子である。

【0011】ここで、電解質に接する電極材料は、電極と電解質の界面まで、反応ガスを十分に導くため多孔質にしておく必要がある。このため電極材はある程度粒径の大きな材料で構成されなければならない。図7に示すように固体電解質6の両側に直接酸素電極1および燃料電極2を設けている場合、このようにして作られたイオンは、図8に示すように電解質4の内部をイオン電流として流れていく。この場合イオン電流は、三相界面を源として流れるため、この付近に集中する傾向にある。この電流の集中は、電極材の粒径が大きいほど顕著になり、電流の集中が電解質の内部まで深く残る。そして、この電流の集中は、導体の実質的な断面積の減少を意味し、この部分において大きな電圧降下をもたらす、電解質内での発電損失の大きな原因となっている。

【0012】以上の理由により、界面付近のイオン伝導度は、セル特性に大きな影響を及ぼす。特に電解質全体の厚みが薄い場合においては、界面付近の電圧降下が電解質内での電圧降下の主要な部分となる。

【0013】もし、上記のイオン電流の集中する界面付近をイオン導電性の高い材料3に代えた多層型固体電解質(高イオン伝導層+支持層)にした場合、この部分における電圧降下が改善される。これと同時に、高イオン伝導層3内で電流の集中が緩和され易くなり(電流分布

4

が均一になりやすい)、支持層4内の電流の集中は軽減される。これを図4に模式的に示した。このため、表面にごく薄い高イオン伝導層を設けるだけで、電解質内での電圧降下を軽減することができる。また、これ以外の電解質全体の厚みの主要な部分には、伝導度が劣るものの機械的強度や材料コストの面で優れたイオン伝導体を用いる。この結果、機械的強度の低下や材料コストの上昇をほとんど伴わずに固体電解質内の発電損失の改善を行うことができる。

10 【0014】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。なお、当然のことであるが本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0015】

【実施例1】図5、図6は本発明の材料を用いた単セルの固体燃料電池の構成例を示す図である。図5は平面図、図6は断面図である。本実施例の電池構成において、1は酸素電極、2は燃料電極、3は高イオン伝導層、4は支持層、7は集電用の白金メッシュ、8は白金ペーストの参照極、9はアルミナ管である(高イオン伝導層3+支持層4で固体電解質が構成される)。酸素電極としては $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ を、燃料電極には $Ni-(0.92ZrO_2-0.08Y_2O_3)$ を用いた。集電用の白金メッシュは $16mm\phi$ であった。セルの有効面積は、電極の面積に等しく約 $2cm^2$ である。単セルの作成方法は次のとおりである。

【0016】まず、組成が $0.97ZrO_2-0.03Y_2O_3$ の微粉末を通常の固相反応により合成し、ドクターブレード法によりセラミックス薄膜を形成し $1200^\circ C$ で焼き上げる。約 100 ミクロンに焼成されたこの板は、固体電解質のうち支持層4にあたる部分である。さらにこの板の両面にディッピング法により組成が $0.88ZrO_2-0.115Sc_2O_3-0.005Al_2O_3$ の層を積層し、 $1100^\circ C$ で焼結させ、両面に各々 5.0 ミクロンの高イオン伝導層を設けた。そして約 200 ミクロン厚の燃料電極 $Ni-YSZ$ および空気電極 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ を片面ずつ上記の固体電解質板の上に $1100^\circ C$ で焼き付けた。

【0017】本実施例の効果を図7の測定例で示す。これは、上記の要領で作られた”セル#1”について $800^\circ C$ で測定した単セルの電流(電流密度)-電圧特性である。比較のために従来構造の電解質を用いた”セル#0”も同じ条件で測定した。これも図7に示してある。ここで燃料極、酸素極にはそれぞれ H_2 、 O_2 、ガスを用いている。図から明らかなように、本実施例は従来例より良好な電池特性すなわち電流-電圧特性が得られた。同様にして本発明の材料を多層型固体電解質を片面だけに用いた場合でも、”セル#2”、”セル#3”のように、その電池特性はすべて従来例より良好であった。これらを表1に示す。

50

【0018】表1
電解質及び電極の構成が／酸素電極／”層#1”／”層
#2”／”層#3”／燃料電極／の多層となっている場

合の単セルにおける出力電流。単セルは、酸素電極 (La_{0.8} Sr_{0.2} MnO₃) / 電解質 / 燃料電極 (Ni-Y
SZ) とした。

| セルNo. | 層No. | 層の組成 | 層厚 (μm) | *電流値 (A) |
|-------|------|--|-------------------------|-------------|
| #0 | #1 | 0.88ZrO ₂ 0.115Sc ₂ O ₃ 0.005Al ₂ O ₃ | 0 | 1.2 |
| | #2 | 0.97ZrO ₂ 0.03Y ₂ O ₃ | 100 | |
| | #3 | 0.88ZrO ₂ 0.115Sc ₂ O ₃ 0.005Al ₂ O ₃ | 0 | |
| #1 | #1 | 0.88ZrO ₂ 0.115Sc ₂ O ₃ 0.005Al ₂ O ₃ | 5 | 3.5 |
| | #2 | 0.97ZrO ₂ 0.03Y ₂ O ₃ | 100 | |
| | #3 | 0.88ZrO ₂ 0.115Sc ₂ O ₃ 0.005Al ₂ O ₃ | 5 | |
| #2 | #1 | 0.88ZrO ₂ 0.115Sc ₂ O ₃ 0.005Al ₂ O ₃ | 5 | 2.2 |
| | #2 | 0.97ZrO ₂ 0.03Y ₂ O ₃ | 100 | |
| | #3 | 0.88ZrO ₂ 0.115Sc ₂ O ₃ 0.005Al ₂ O ₃ | 0 | |
| #3 | #1 | 0.88ZrO ₂ 0.115Sc ₂ O ₃ 0.005Al ₂ O ₃ | 0 | 2.0 |
| | #2 | 0.97ZrO ₂ 0.03Y ₂ O ₃ | 100 | |
| | #3 | 0.88ZrO ₂ 0.115Sc ₂ O ₃ 0.005Al ₂ O ₃ | 5 | |

*セルの出力電圧が0.2Vのときの電流値 (800℃において測定)。

【0019】

【実施例2】実施例1と同様の構成でかつ高イオン伝導層の厚みのみを変えたセルを作りその電流電圧特性を測定した。表2に示すように、高イオン伝導層の層厚だけを0.5ミクロンまで変化させた。いずれも従来の”セル#0” (表1参照) よりも良好な特性が得られた。

【0020】表2

単セルにおける出力電流の高イオン伝導層厚依存性
固体電解質として”セル#1”の構成で高イオン伝導層厚だけ変えた。

| セルNo. | 高イオン伝導層厚(μm) | *電流値(A) |
|-------|---------------------------|---------|
| #4 | 0.5 | 2.0 |
| #5 | 1 | 2.5 |
| #1 | 5 | 3.5 |
| #6 | 10 | 4.0 |
| #7 | 20 | 3.8 |
| #8 | 50 | 2.8 |

*セルの出力電圧が0.2Vのときの電流値 (800℃において測定)。

【実施例3】実施例1と同様の構成でかつ支持層の厚みのみを変えたセルを作りその電流電圧特性を測定した。表3に示すように、支持層の層厚だけを50ミクロンから150ミクロンまで変化させた。いずれも従来の”セル#0”（表1参照）よりも良好な特性が得られた。

【0022】表3

単セルにおける出力電流の支持層厚依存性
固体電解質として”セル#1”の構成で支持層厚だけ変えた。

| セルNo. | 支持層厚(μm) | *電流値(A) |
|-------|----------|---------|
| #8 | 50 | 5.5 |
| #1 | 100 | 3.5 |
| #9 | 150 | 1.8 |

セルの出力電圧が0.2Vのときの電流値(800℃に

| セルNo. | 高イオン伝導層組成 | *電流値(A) |
|-------|--|---------|
| #1 | 0.88ZrO ₂ 0.115Sc ₂ O ₃ 0.005Al ₂ O ₃ | 3.5 |
| #10 | 0.88ZrO ₂ 0.110Sc ₂ O ₃ 0.010Al ₂ O ₃ | 3.2 |
| #11 | 0.88ZrO ₂ 0.110Sc ₂ O ₃ 0.010Yb ₂ O ₃ | 2.9 |
| #12 | 0.88ZrO ₂ 0.100Sc ₂ O ₃ 0.020Yb ₂ O ₃ | 2.5 |
| #13 | 0.88ZrO ₂ 0.080Sc ₂ O ₃ 0.040Yb ₂ O ₃ | 2.0 |
| #14 | 0.88ZrO ₂ 0.110Sc ₂ O ₃ 0.010Lu ₂ O ₃ | 3.1 |
| #15 | 0.88ZrO ₂ 0.100Sc ₂ O ₃ 0.020Lu ₂ O ₃ | 2.5 |
| #16 | 0.88ZrO ₂ 0.080Sc ₂ O ₃ 0.040Lu ₂ O ₃ | 2.1 |
| #17 | 0.93ZrO ₂ 0.070Y ₂ O ₃ | 1.7 |
| #18 | 0.92ZrO ₂ 0.080Y ₂ O ₃ | 2.0 |
| #19 | 0.90ZrO ₂ 0.100Y ₂ O ₃ | 1.5 |

セルの出力電圧が0.2Vのときの電流値(800℃において測定)。

【0025】

【実施例5】実施例1と同様の構成でかつ支持層組成のみを変えたセルを作りその電流電圧特性を測定した。この結果を表5に示す。いずれも従来の”セル#0”（表

において測定)。

【0023】

【実施例4】実施例1と同様の構成でかつ高イオン伝導層の組成のみを変えたセルを作りその電流電圧特性を測定した。この結果を表4に示す。いずれも従来の”セル#0”（表1参照）よりも良好な特性が得られた。

【0024】表4

単セルにおける出力電流の高イオン伝導層組成依存性
固体電解質として”セル#1”の構成で高イオン伝導層組成だけ変えた。

1参照)よりも良好な特性が得られた。

【0026】表5

単セルにおける出力電流の支持層組成依存性
固体電解質として”セル#1”の構成で支持層組成だけ

変えた。

| セルNo. | 支持組成 | *電流値 (A) |
|-------|--|-------------|
| #20 | 0.975ZrO ₂ 0.025Y ₂ O ₃ | 3.4 |
| #1 | 0.970ZrO ₂ 0.030Y ₂ O ₃ | 3.5 |
| #21 | 0.960ZrO ₂ 0.040Y ₂ O ₃ | 3.7 |
| #22 | 0.930ZrO ₂ 0.070Y ₂ O ₃ | 5.0 |
| #23 | 0.920ZrO ₂ 0.080Y ₂ O ₃ | 5.5 |
| #24 | 0.900ZrO ₂ 0.100Y ₂ O ₃ | 4.8 |

セルの出力電圧が0.2Vのときの電流値(800℃において測定)。

【0027】表6

単セルにおける出力電流の支持層組成依存性

固体電解質として”セル#0”の構成で支持層組成だけ

20 変えた。(従来型セルで高イオン伝導層がない)

| セルNo. | 支持組成 | *電流値 (A) |
|-------|--|-------------|
| #25 | 0.975ZrO ₂ 0.025Y ₂ O ₃ | 1.1 |
| #0 | 0.970ZrO ₂ 0.030Y ₂ O ₃ | 1.2 |
| #26 | 0.960ZrO ₂ 0.040Y ₂ O ₃ | 1.3 |
| #27 | 0.930ZrO ₂ 0.070Y ₂ O ₃ | 2.4 |
| #28 | 0.920ZrO ₂ 0.080Y ₂ O ₃ | 2.6 |
| #29 | 0.900ZrO ₂ 0.100Y ₂ O ₃ | 2.0 |

セルの出力電圧が0.2Vのときの電流値(800℃において測定)。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、機械的強度やコストの面で優れた組成の材料を電解質の主な構成材料とし、これが電極と接する表面にのみ薄くイオン伝導度の高い層を設けることにより機械的強度の低下や材料コストの上昇をほとんど伴わずに固体電解質内の発電損失の改善を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電解質の構成図。

【図2】三相界面において行われている電気化学的反応過程の模式図。

【図3】高イオン伝導層を付加した場合の電解質内のイオン電流分布の模式図。

【図4】単セルの構成模式図。

【図5】単セルの構成模式図。

【図6】”セル#0”及び”セル#1”の電流-電圧特性図。

【図7】従来の電解質の構成図。

【図8】従来の電解質内のイオン電流分布の模式図。

【符号の説明】

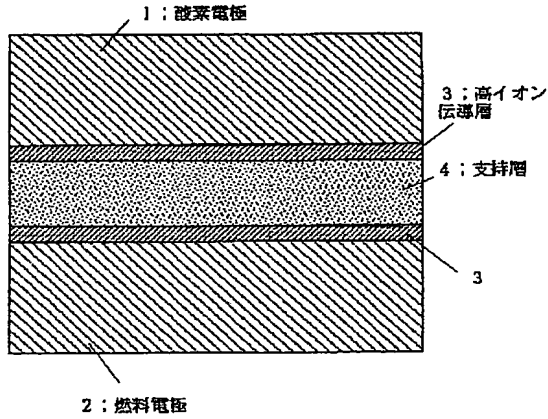
- 1 酸素電極
- 2 燃料電極
- 3 高イオン伝導層
- 4 支持層
- 5 電極の微粒子
- 50 6 従来の固体電解質

11
7 集電用の白金メッシュ
8 参照極

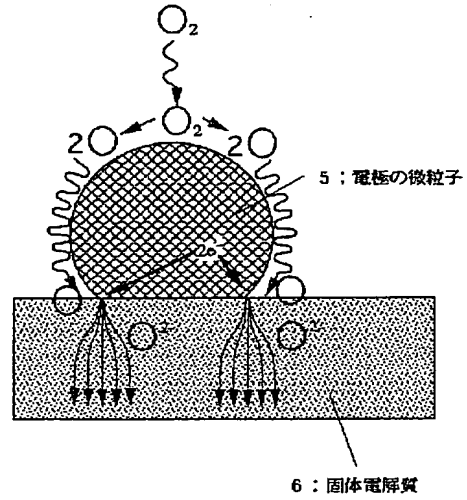
9 アルミナ管

12

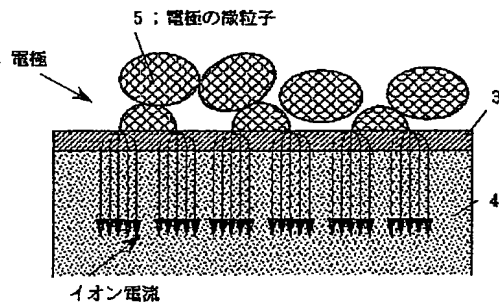
【図1】



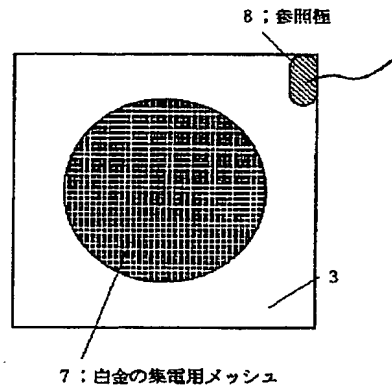
【図2】



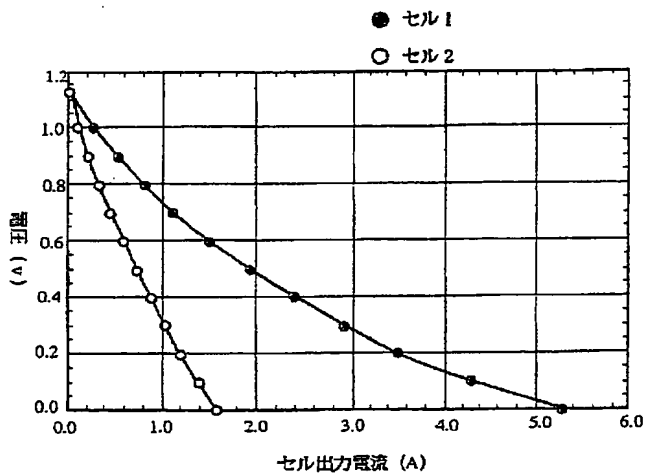
【図3】



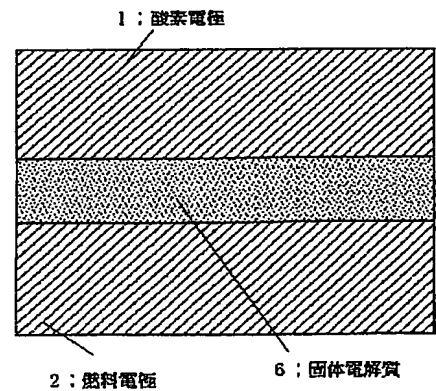
【図4】



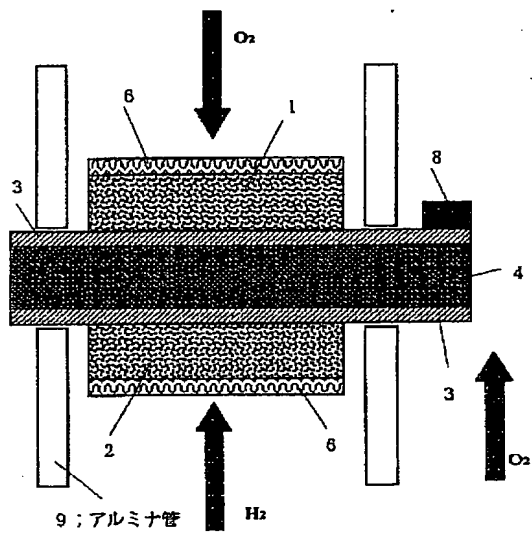
【図6】



【図7】



【図5】



【図8】

